

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-292647

(43)Date of publication of application : 16.10.1992

(51)Int.Cl. C08L 25/10  
 C08L 23/26  
 C08L 31/04  
 C08L 91/06  
 C08L 93/00  
 C09J125/10

(21)Application number : 03-059149

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 22.03.1991

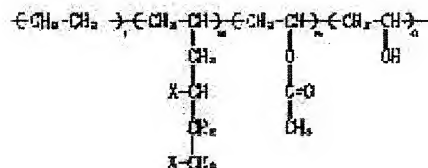
(72)Inventor : HIBI KENICHI  
 OTSUKA SHOZO

## (54) HOT-MELT COMPOSITION FOR MOLDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hot-melt composition capable of readily integrally being molded and demolded with an adherend without requiring the preliminary treatment with an adhesive and a primer, and giving a molding material layer having rubbery elasticity after molded.

CONSTITUTION: A hot-melt composition comprises (A) one or more copolymers selected from hydrogenated styrene-butadiene copolymer, hydrogenated styrene-isobutylene copolymer and a modified product produced by introducing polar groups such as COOH or OH at the parts of the copolymers, (B) the modified product of ethylene-vinyl acetate copolymer, preferably a compound of the formula (X groups are selected from H, alkyl, COOH and carboxylic acid ester group, but the X groups necessarily contain the COOH), and (C) one or more compounds selected from an adhesive agent (e.g. rosin, terpene resin), a wax (e.g. paraffin wax) and a hydrocarbon plasticizer (e.g. liquid paraffin), the component A being 10-70wt.% based on the sum of the component A and B, and the component C being 20-75wt.% based on the sum of the compounds A, B and C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）5 月 1 8 日

【公開番号】特開平 4－2 9 2 6 4 7  
 【公開日】平成 4 年（1 9 9 2）1 0 月 1 6 日  
 【年通号数】公開特許公報 4－2 9 2 7  
 【出願番号】特願平 3－5 9 1 4 9  
 【国際特許分類第 6 版】

C08L 25/10 LDS  
 23/26 LDM  
 31/04 LDM  
 91/06 LSJ  
 93/00 LSK  
 C09J 125/10 JCN

【F I】

C08L 25/10 LDS  
 23/26 LDM  
 31/04 LDM  
 91/06 LSJ  
 93/00 LSK  
 C09J 125/10 JCN

【手続補正書】

【提出日】平成 1 0 年 1 月 2 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 4 1】（表 A 中の成分等の説明）

\* 1 シェル化学（株）製 クレイトン G 1 6 5 2  
 \* 2 クラレ（株）製 セプトン 2 0 4 3  
 \* 3 武田薬品工業（株）製 デュミラン C－1 5 5  
 0

\* 4 荒川化学（株）製 アルコン P－1 0 0  
 \* 5 ヤスハラケミカル（株）製 ネオワックス－L  
 \* 6 日本石油（株）製 ハイホホワイト 3 5 0  
 \* 7 日本チバガイギー（株）製 イルガノックス 1  
 0 1 0  
 \* 8 三菱油化（株）社製 ノーブレン MH－8  
 \* 9 三菱レイヨン（株）製 アクリライト 0 0 1  
 \* 1 0 宇部サイコン（株）製 宇部サイコン G S E  
 \* 1 1 三菱瓦斯化学（株）製 ユーピロン E 2 0 0 0  
 \* 1 2 評価できず

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-292647

(43) 公開日 平成4年(1992)10月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 L 25/10	L D S	9166-4 J		
23/26	L D M	7107-4 J		
31/04	L D M	6904-4 J		
91/06	L S J	6770-4 J		
93/00	L S K	6770-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-59149

(22) 出願日 平成3年(1991)3月22日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 日 比 健 一

神奈川県平塚市真土2150 横浜ゴム株式会  
社真土寮

(72) 発明者 大 塚 省 三

神奈川県平塚市山下760-1

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

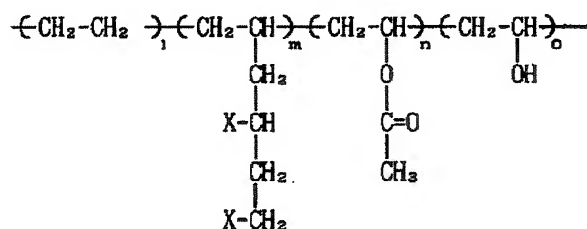
(54) 【発明の名称】 成型用ホットメルト組成物

(57) 【要約】

【目的】 被着体である金属、極性プラスチック、無極性プラスチック等を接着剤やプライマーで予め処理しておかなくても、それらと容易に一体成型され、脱型可能であり、成型後にはゴム弾性を有する成型材料層となる成型用ホットメルト組成物を得ること。

【構成】 水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体 (A成分)、下記式 I で示されるエチレン・酢酸ビニル

式 I



共重合体の変性物 (B成分)、粘着性付与剤、ワックスおよび炭化水素系可塑剤 (C成分) を含有し、その割合は、前記A成分と前記B成分との合計を1とするとき、前記A成分は10～70重量%であり、前記A成分、前記B成分および前記C成分の合計を1とするとき、前記C成分が20～75重量%である成型用ホットメルト組成物。

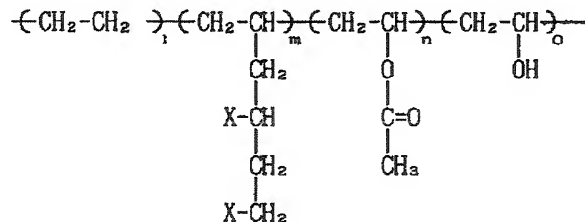
【化1】

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水添スチレン・ブタジエン共重合体、水添スチレン・イソプレン共重合体およびこれらの変性物から選択される1種以上の共重合体（A成分）、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性物（B成分）、および、粘着性付与剤、ワックスおよび炭化水素系可塑剤から選択される1種以上の化合物（C成分）を含有し、その割合は、前記A成分と前記B成分との合計を1とするとき、前記A成分は10～70重量%であり、前記A成分、前記B成分および前記C成分の合計を1とするとき\*10

## 式 I



（式I中は、Xは、互いに独立に、水素原子、アルキル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基から選択されるが、必ずカルボキシル基を含む。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、被着体である金属、極性プラスチック、無極性プラスチック等を接着剤やプライマーで予め処理しておかなくても、それらと容易に一体成型され、かつ、脱型可能な成型用ホットメルト組成物に関する。本発明の組成物は、車両のテールランプやヘッドランプの製造に有用である。

## 【0002】

【従来の技術】金属またはプラスチック等と一体的に成型される材料としては、ゴム、プラスチック、熱可塑性エラストマー等が一般的である。

【0003】ゴムを金属またはプラスチックを被着体として一体成型する場合、金型内に金属またはプラスチックと未加硫ゴム組成物とを同時に充填した後、加熱加圧して成型している。この場合、未加硫ゴム組成物を成型品必要材料の20～30%増の量で充填し、成型しなければ、一部空洞等が発生し、完全な製品が得られない。

【0004】一方、プラスチックあるいは熱可塑性エラストマーを金属またはプラスチックを被着体として一体成型する場合は、押出成型または射出成型が一般的である。この場合、成型材料であるプラスチックあるいは熱可塑性エラストマーが、被着体に対する接着性を有さないため、被着体に予めプライマー等を塗布しておかなければならないという欠点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、一般市販のホットメルト用アプリケーションターに適合する成型用ホット

2

\*き、前記C成分が20～75重量%であることを特徴とする成型用ホットメルト組成物。

【請求項2】 前記A成分、前記B成分および前記C成分の合計を1とするとき、前記C成分が30～70重量%である請求項1に記載の成型用ホットメルト組成物。

【請求項3】 前記B成分が下記式Iで示される化合物である請求項1または2に記載の成型用ホットメルト組成物。

## 【化1】

メルト組成物であって、金属または極性、無極性の各種プラスチック等の被着体に予めプライマー塗布等の接着処理を行なうことなく、これらの被着体と容易に一体成型および脱型することができ、成型後にはゴム弾性を有するものとなる成型用ホットメルト組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、水添スチレン・ブタジエン共重合体、水添スチレン・イソプレン共重合体およびこれらの変性物から選択される1種以上の共重合体（A成分）、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性物（B成分）、および、粘着性付与剤、ワックスおよび炭化水素系可塑剤から選択される1種以上の化合物（C成分）を含有し、その割合は、前記A成分と前記B成分との合計を1とするとき、前記A成分は10～70重量%であり、前記A成分、前記B成分および前記C成分の合計を1とするとき、前記C成分が20～75重量%であることを特徴とする成型用ホットメルト組成物を提供するものである。

【0007】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で用いるA成分は、水添スチレン・ブタジエン共重合体、水添スチレン・イソプレン共重合体およびこれらの変性物から選択される1種以上の共重合体である。

【0008】ここで、水添スチレン・ブタジエン共重合体とは、スチレンとブタジエンのランダム共重合体を水添したもの、スチレンとブタジエンのブロック共重合体を水添したもの等であるが、特に、スチレンブロックがブタジエンブロックの両端に結合した形のいわゆるSBSブロック共重合体の水添物（SEBSと略称される）が好ましい。また、スチレンとブタジエンとの比率や水添率は、特に限定されない。

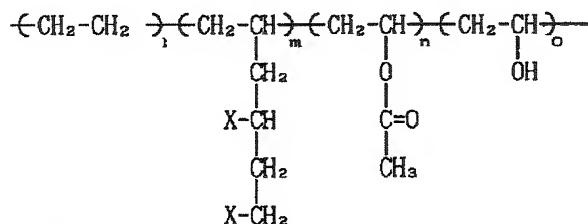
【0009】水添スチレン・イソブレン共重合体とは、スチレンとイソブレンのランダム共重合体を水添したもの等であるが、特に、スチレンブロックがイソブレンブロックの両端に結合した形のいわゆるSISブロック共重合体の水添物（SEISと略称される）が好ましい。また、スチレンとイソブレンとの比率や水添率は、特に限定されない。

【0010】水添スチレン・ブタジエン共重合体あるいは水添スチレン・イソブレン共重合体の変性物とは、こ  
10

【0011】本発明で用いるB成分は、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性物である。すなわち、エチレン・酢酸ビニル共重合体の一部に、アセトキシル基、水酸基、カルボキシル基、エステル基等が導入されたものである。

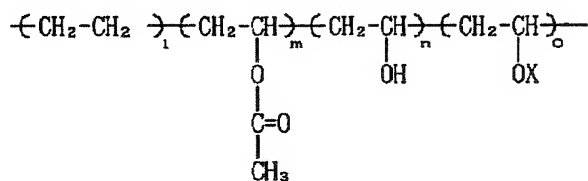
【0012】より具体的には、式IIで示されるエチレン・酢酸ビニル共重合体の完全ケン化物、式IIIで示され  
るエチレン・酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、式I \* 20

式 I



（式I中、Xは、互いに独立に、水素原子、アルキル  
30 基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基から選択されるが、必ずカルボキシル基を含む。）

式 IV



（式IV中、Xは、互いに独立に、水素原子、アルキル  
基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基から選択されるが、必ずカルボキシル基を含む。）

【0016】

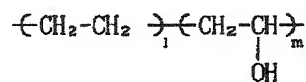
【化5】

\* および式IV~VIIIで示されるエチレン・酢酸ビニル共重合体のケン化物の変性体等が例示される。

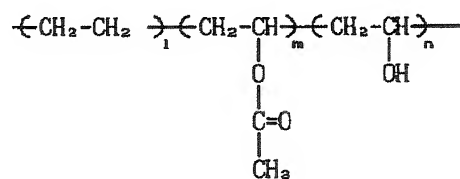
【0013】

【化2】

式 II



式 III



【0014】

【化3】

【0015】

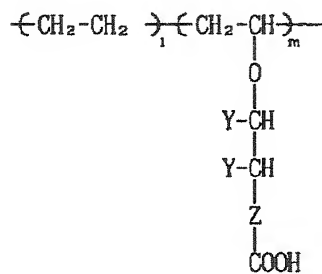
【化4】

(4)

特開平4-292647

5

式 V



\* (式 V 中、Y は、互いに独立に、水素原子、アルキル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基から選択される。Z はアルキレン基またはアリーレン基であるが、必須ではない。)

【0017】

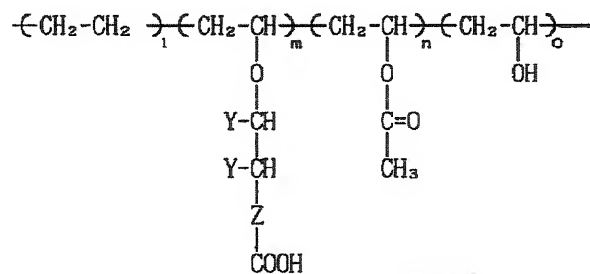
【化6】

6

10

\*

式 VI

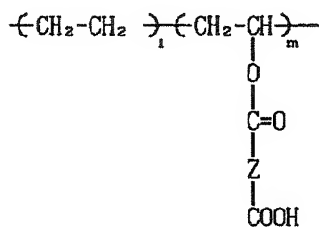


(式 VI 中、Y は、互いに独立に、水素原子、アルキル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基から選択される。Z はアルキレン基またはアリーレン基であるが、必須ではない。)

【0018】

【化7】

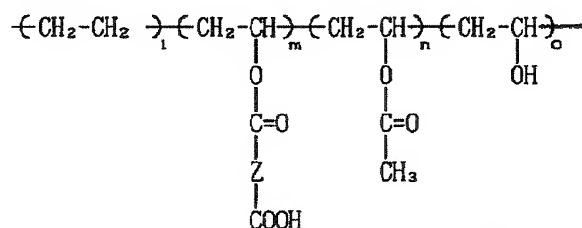
式 VII



30

※

式 VIII



(式 VIII 中、Z はアルキレン基あるいはアリーレン基であるが、必須ではない。)

【0020】B 成分に相当する市販品として、武田薬品(株)製のデュミランシリーズがあり、特に、前記式 I

※ (式 VII 中、Z はアルキレン基あるいはアリーレン基であるが、必須ではない。)

【0019】

【化8】

で示される化合物に相当し、酢酸ビニルモノマー由来部分が33%、ケン化度が50%、カルボン酸部分が1%以下、数平均分子量が約35,000であるデュミランC-1550が好ましい。

【0021】本発明で用いるC成分は、粘着性付与剤、ワックスおよび炭化水素系可塑剤から選択される1種以上の化合物である。

【0022】上記3種の化合物の中の粘着性付与剤とは、ロジンまたはその誘導体、テルペン樹脂等の天然樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂などを指す。

【0023】ワックスとは、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプッシュワックス、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、一部の変性ワックス、アタクチックポリプロピレン等を指す。

【0024】炭化水素系可塑剤は、特定されるものではないが、特に流動パラフィン、ポリブテン、液状ポリブタジエン等が有効である。なお、ゴム、プラスチック類に添加される可塑剤として、一般に、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、グリコールエステル、リン酸エステル、およびエポキシ系可塑剤等が市販されているが、本発明で有効な可塑剤は炭化水素系可塑剤である。

【0025】本発明の組成物の必須構成成分は、上記A成分、B成分およびC成分の3種類であるが、その割合は、下記の通りである。

【0026】A成分とB成分には、好適な比率があり、それは、A成分とB成分との合計を1とするとき、A成分が10～70重量%の範囲内である。A成分が10重量%未満であると、成型後にゴム弾性が示されず、プラスチック質となり、70重量%超であると、極性の被着体に接着しなくなる。

【0027】C成分は、A成分、B成分およびC成分の合計を1とするとき、20～75重量%であるが、30～70重量%が好ましい。C成分が20重量%未満であると、組成物の粘度が高くなり、一般市販のホットメルト用アプリケーションに適合しなくなり、75重量%超であると、成型後にゴム弾性が示されず、プラスチック質となると共に、脱型性、接着性も劣るものとなる。

【0028】本発明の組成物の必須構成成分は、上記の通りであるが、この他、本発明の趣旨を損わない範囲で、一般に市販されている熱可塑性ポリマーを一部添加してもよい。この熱可塑性ポリマーとしては、例えば、一般によく知られているエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン・エチルアクリレート共重合体(EEA)およびその変性ポリマー、スチレン・イソブレンブロック共重合体(SIS)、スチレン・ブタジエンブロック共重合体(SBS)、ブチルゴム(IIR)、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPR)等が例示される。

【0029】また、用途により、充填剤を添加してもよいが、多量に添加すると増粘し、金型注入に問題が生じる。このため、その添加量は、一般のゴム、プラスチックまたは接着剤、シーリング剤への添加量よりも少量と

する。この充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の、一般の充填補強剤が挙げられる。

【0030】本発明の組成物は、使用時、アプリケーション内で150～200℃で溶融されるので、熱安定剤の添加が必要となる場合がある。また、用途によっては耐候性安定剤の添加も必要となる。従って、安定剤として、熱安定剤と耐候性安定剤の両方の性能を兼ねるものを用いるのがよい。

【0031】さらには、着色剤として、カーボン、酸化チタン等も用いてもよい。

【0032】このようにしてなる本発明のホットメルト組成物を用い、金属またはプラスチック等と一体的に成型物を作るに際しては、金型内に被着体である金属またはプラスチック等をセットし、一般市販のホットメルトアプリケーションを用いてホットメルト組成物を金型に注入し、数秒～数分間の冷却固化の後に、金型から成型物を取り出せばよい。これにより、金属またはプラスチック等の被着体層と、これによく密着し、ゴム弾性を有する成型材料層を有する成型物を得ることができる。

【0033】なお、一般市販のホットメルトアプリケーションは、ホットメルト溶融部、ポンプ圧送部、ホースおよびガンからなる。溶融部は、タンク式とパール缶式またはドラム缶式が一般的である。ホットメルト圧送方法には、ピストン式、ギヤーポンプ式、押出式等がある。ホースは、一定の温度が保持できる構造である。ガンは、自動ガンまたはハンドガンである。本発明の組成物は、このような一般市販のホットメルトアプリケーションに適合する。

【0034】

【実施例】以下に、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0035】(実施例)

表Aに配合内容を示す各種の成型用ホットメルト組成物を製造した。これらについて、下記の方法で各種性能試験を行なった。結果は表Aに示した。

【0036】(性能試験方法)

①粘度

B型粘度計を用い、190℃にて測定した。

②硬度

冷却固化後に、JIS K6301(ショアA)に準じ、20℃にて5秒値を測定した。

③ゴム弾性

冷却固化後に、触感で判定した。ゴム質であるものを○、プラスチック質であるものを×とした。

④注入具合、脱型性および接着性

ホットメルトアプリケーション(ノードソン社、18型)を使用し、セット温度190℃(溶融タンク、ホース、ハンドガン)、ホットメルト吐出量約300g/分にな

るようにエア一圧を調節した条件で、図1および図2に示すように、金型3に200mm×100mm×3mmの被着体1をセットし、注入口4から金型3内にホットメルト組成物2を注入し、30秒後に脱型を行ない、図3に示す一体成型物を作製した。この一体成型物の両末端部分の注入具合、冷却固化後の金型からの脱型のし易さ、および、ホットメルト組成物と被着体との密着性について、下記の基準で評価した。

(注入具合) ×: 両末端まで注入されず、△: 一方の端に少々未注入部あり、○: 両末端まで注入される。

(脱型性) ×: 金型から剥れずらい、△: 金型から一部剥れずらい、○: 金型から良く剥れる。

(接着性) ×: 被着体に接着せず、△: 被着体に少々接着している、○: 被着体にかなり良く接着している。

【0037】表Aから明らかなように、発明例はいずれ

も、一般市販のホットメルト用アプリケーションに適合し、脱型が容易であり、各種の被着体とよく接着し、かつ、ゴム弾性を示した。

【0038】一方、A成分とB成分との割合が本発明の範囲外である比較例1、2、5は、ゴム弾性を示さず、脱型性が悪い(A成分が少ないもの)か、あるいは、注入具合が悪く、極性の被着体に接着しずらい(A成分が多いもの)といった欠点があった。

【0039】また、C成分の割合が本発明の範囲外である比較例3、4は、一般市販のホットメルト用アプリケーションでは注入できない(C成分が少ないもの)か、あるいは、ゴム弾性を示さず、脱型性および接着性が劣る(C成分が多いもの)といった欠点があった。

【0040】

【表1】



表 A (その1)

		比較例 1	発明例 1	発明例 2	発明例 3	比較例 2	比較例 3	発明例 4
配合成分	A成分	SEBS SEIS	*1 *2	5 -	20 -	40 -	60 -	60 -
	B成分	EVA変性物	*3	95	80	60	20	40
	C成分	粘着付与剤 ワックス 炭化水素系可塑剤	*4 *5 *6	40 35 30	40 35 30	40 35 30	40 35 30	15 15 10
	その他	老化防止剤	*7	1	1	1	1	1
C成分の割合(重量%)			51	51	51	51	17	29
試験結果	粘度 (cps)	1万	90	3万	85	4.5万	60	10万
	弾性	x	o	o	o	o	o	o
	器具型	o	o	o	o	o	x	o
	脱着性	△	△	△	△	△	△	△
接着性の被着体の種類	PP	*8	o	o	o	o	o	o
	PMMA	*9	o	o	o	o	△	o
	ABS	*10	o	o	o	o	△	o
	PC	*11	o	o	o	o	△	o

【表2】

表 A (その2)

配合成分		発明例 5	比較例 4	発明例 6	発明例 7	発明例 8	発明例 9	比較例 5
A成分	SEBS SEIS	*1 60 _	60 _	40 _	40 _	40 _	40 _	比較例 5
B成分	EVA変性物	*3 40	40	60	60	60	60	20
C成分	粘着付与剤 ワックス 炭化水素系可塑剤	*4 80 *5 80 *6 80	120 120 100	35 30	40 _	40 35 _	40 35 30	40 35 30
その他	老化防止剤	*7 1	1	1	1	1	1	1
C成分の割合（重量%）		71	77	39	41	43	51	51
粘着剤の注脱	度度性合性 弾具性 ム入型	1万 85 △ ○ ○ △	0.5万 90 × ○ ×	20万 70 ○ ○ ○	28万 69 ○ ○ ○	25万 83 ○ ○ ○	4万 57 ○ ○ ○	38万 78 ○ △ ○
接着力の種別	性 種 の 類	*8 △ *9 △ *10 △ *11 △	△ △ △ △ △	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ △ △ △ △

50 【0 0 4 2】

【発明の効果】本発明により、被着体である金属、極性プラスチック、無極性プラスチック等を接着剤やプライマーで予め処理しておかなくても、それらと容易に一体成型され、脱型可能であり、成型後にはゴム弾性を有する成型材料層となる成型用ホットメルト組成物が提供される。

【0043】本発明の成型用ホットメルト組成物は、一般市販のホットメルトアプリーケーターで金型に注入し、脱型するだけで、容易に前記被着体との一体成型物を得ることができる。

【0044】従って、本発明の成型用ホットメルト組成物は、従来のホットメルト組成物にかわって種々の分野で使用できる他、ゴムまたはプラスチック類の型物製品の分野、具体的には、一般工業品、自動車、弱電関係等の型物部品にも使用できる。

【0045】特に、本発明は、従来は自動車ランププロテクターとしてランプに成型ゴムを手貼りして製造していた自動車のテールランプやヘッドランプを、一体成型によって製造可能とする点で有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホットメルト組成物を用いて一体成型物を成型する様子を示す平面模式図である。

【図2】図1の断面図である。

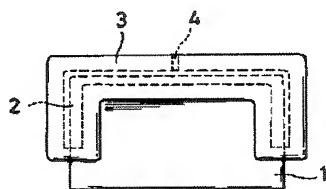
【図3】一体成型物の斜視図である。

10

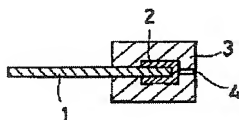
【符号の説明】

- 1 被着体
- 2 ホットメルト組成物
- 3 金型
- 4 注入口

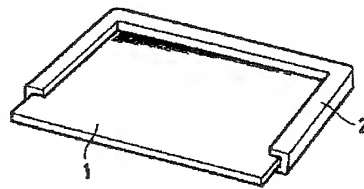
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 J 125/10

識別記号

J C N

庁内整理番号

9166-4 J

F I

技術表示箇所